

①⑨ **RÉPUBLIQUE FRANÇAISE**
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ **N° de publication :**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 683 720 ✓

②① **N° d'enregistrement national :**

91 14120

⑤① **Int Cl⁵ : A 61 K 7/48, 7/50**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② **Date de dépôt :** 15.11.91.

③⑦ **Priorité :**

④③ **Date de la mise à disposition du public de la
demande :** 21.05.93 Bulletin 93/20.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥⑦ **Références à d'autres documents nationaux
apparentés :**

⑦① **Demandeur(s) :** JOUVANCE Daniel — FR.

⑦② **Inventeur(s) :** Noel Hugues et Callegari Jean-Pierre.

⑦③ **Titulaire(s) :**

⑦④ **Mandataire :** Novapat France.

⑤④ **Composition à usage cosmétique comportant des grains d'une substance gélifiée.**

⑤⑦ Cette composition est formée de grains de gel de car-
raghénane dispersés dans un milieu liquide. Le gel de car-
raghénane incorpore des additifs tels que micro-algues
marines, enzymes, bactéries ou substances produites par
des bactérie, colorants etc.

FR 2 683 720 - A1



La présente invention concerne une composition à usage cosmétique constituée de grains d'une substance gélifiée disposés dans un milieu liquide.

5 On connaît par le brevet français 2 645 439 une composition à usage cosmétique contenant des grains d'alginate gélifiés.

Néanmoins, l'utilisation d'alginate pour constituer les grains gélifiés ne permet pas l'incorporation dans ces grains de certains additifs tels que les sels de métaux polyvalents qui précipitent les solutions d'alginate.

10 L'invention a notamment pour but de remédier à cet inconvénient et de proposer une composition cosmétique du type spécifié ci-dessus et dans laquelle les grains sont formés d'une substance nettement différente des alginates et qui permette l'incorporation d'une grande variété d'additifs.

A cet effet, la composition selon l'invention est caractérisée en ce que la substance gélifiée est à base de carraghénane.

20 La compatibilité des solutions de sels de carraghénane avec, notamment, les sels de métaux polyvalents tels que calcium, strontium, aluminium, zinc et fer, et leur meilleure résistance à des solutions fortement ionisées donnent beaucoup plus de liberté dans le choix des additifs à incorporer.

25 Les carraghénanes sont des produits connus, constitués de chaînes polysaccharidiques extraites d'algues rouges ou rhodophycées, plus particulièrement d'algues connues sous les noms de gigartina, chondrus, iridaea, eucheuma, hypnea.

30 Les monomères constitutifs d'un carraghénane sont le D galactose et le 3,6 anhydro galactose liés en X-(1 => 3) et en B-(1 => 4).

35 Suivant les proportions relatives de deux monomères et le degré de sulfatation, on distingue plusieurs familles de polymères dénommées : iota, kappa, lambda, mu et nu, polymères qui sont commercialisés notamment par Sanofi Bio Industrie sous les marques SATIAGUM, SATIAGEL ou AUBIGUM.

Les grains de gel de carraghénane conformes à l'invention sont avantageusement obtenus de la façon suivante :

5 1°) on réalise une solution aqueuse dont la concentration en carraghénane est comprise entre 1 et 5 % en poids. La phase aqueuse est soit de l'eau distillée ou déminéralisée et dans ce cas, on préfère un kappa carraghénane qui sera dissout à chaud à une température supérieure à 65° C, soit une solution saline telle que l'eau
10 de mer et dans ce cas un lambda carraghénane sera utilisé préférentiellement, la dissolution peut dans ce cas être obtenue à froid au moyen d'une agitation violente.

2°) après dissolution du carraghénane, on ajoute des additifs destinés à la visualisation des grains et/ou à
15 l'obtention de l'activité cosmétique souhaitée. Dans le cas d'additifs cosmétiques peu stables thermiquement, les solutions de lambda carraghénanes seront utilisées préférentiellement pour leur capacité à se solubiliser à basse température.

20 3°) on réalise des gouttes de cette solution que l'on introduit dans une solution coagulante qui peut être de l'eau de mer ou bien une solution de sel de potassium de préférence additionnée d'un sel d'un métal polyvalent tel calcium, zinc, fer, aluminium, ou bien un autre liquide
25 choisi parmi ceux qui seront proposés dans la suite du présent texte.

La force du gel obtenu avec les carraghenanes dépend de plusieurs facteurs : la nature et la concentration du polymère, le cation métallique associé au groupement
30 sulfate, la concentration et la composition en sels minéraux de la solution coagulante dans laquelle est formé le gel.

Les carraghenanes kappa permettent, après dissolution à chaud, de former des gels durs. Les carraghenanes lambda solubles à froid ne forment des gels
35 qu'à des concentrations beaucoup plus élevées.

Les grains peuvent être obtenus à partir d'une solution de kappa carraghénane ou d'un mélange de kappa, lambda et iota carraghénane.

Avantageusement, on utilise comme additifs un pigment minéral et/ou un colorant hydrosoluble et/ou un végétal marin ou extrait d'un tel végétal et/ou un enzyme et/ou une bactérie ou une substance produite par une bactérie et/ou un extrait organique animal ou végétal et/ou un sel de métal polyvalent.

Ainsi, l'incorporation de colorants synthétiques ou naturels et/ou d'extraits d'origine animale ou végétale colorés améliore la perception par le consommateur de la présence des additifs dans le produit fini.

L'incorporation d'organismes microscopiques unicellulaires ou non, intacts ou broyés dans le gel de carraghénane permet une stabilisation des cellules ou des broyats.

Ainsi, les grains de gel de carraghénane pouvant contenir les principes actifs les plus divers procurent en outre à la composition cosmétique un aspect visuel agréable et attractif aussi bien pour des produits transparents tels que gels, lotions ou huiles que pour des produits opaques comme les crèmes, les laits ou les fonds de teint.

En tant que pigment minéral, on utilise avantageusement l'un au moins des matériaux suivants : talc, mica, nacre naturelle, nacre synthétique (micatitane, oxychlorure de bismuth), oxyde de fer, oxyde de chrome, oxyde de titane, hydroxyde d'aluminium, oxyde de zinc, alumine, sulfate de baryum, silice, diatomite.

En tant que végétal marin, on utilise avantageusement un concentré de culture de microalgues humides ou séchées telles que chlorella, tetraselmis, skeletonema, scenedesmus, isochrysis, dunaliella, asterionella, thalassionema, hemiselmis thalassiothrix, chaeteceros, porphyridium, euglena, planktoniella, chromulina, coccolithus, ceratum, dinophysis, gyrodinium, sticococcus.

En tant que bactérie on utilise avantageusement un concentré de culture de cyanobactérie telle que la spiruline.

On peut également utiliser une substance produite par des bactéries, par exemple de la DHA (Di Hydroxy Acetone) qui est produite par fermentation bactérienne.

5 On tant qu'enzymes, on utilise avantageusement l'un des enzymes suivants : antiélastase, anticollagénase ou extrait bactérien ou algale à activité antielastase ou anticollagenase.

10 On tant qu'extraits organiques on utilise avantageusement au moins l'une des substances suivantes : albumine, collagène, mucopolysaccharides, gélatine d'origine terrestre ou marine, sérum.

Avantageusement, le volume des grains de gel de carraghénane représente 5 à 80 % du volume total de la composition selon l'invention.

15 Avantageusement, le milieu liquide dans lequel sont dispersés les grains de gel de carraghénane est une solution de sels marins telle que l'eau mère formée de solutions de sels minéraux obtenues dans les marais salants après récolte du chlorure de sodium cristallisé.

20 Alternativement, le milieu liquide peut être de l'eau déminéralisée ou encore un mélange d'eau et d'un polyol.

La présente invention concerne aussi un procédé de préparation d'une composition à usage cosmétique selon
25 l'invention, procédé caractérisé en ce que l'on introduit des gouttes d'une solution aqueuse chaude de kappa carraghénane dont la concentration en carraghénane est comprise entre 1 et 5 % en poids, dans une solution coagulante froide pouvant être de l'eau déminéralisée ou
30 bien un solvant organique tel que polyisobutène (4-7) hydrogéné, une isoparaffine (caractérisé par une ébullition entre 170° et 240°C), une huile silicone et, notamment, de l'octamethyl cyclotetrasiloxane et/ou du décamethyl cyclopentasiloxane, de l'éthanol, ou bien encore un mélange
35 eau/prapanédiol ou un mélange eau/glycérol.

La température de la solution de kappa carraghénane est avantageusement comprise entre 60° et 90°C et celle de la solution coagulante est avantageusement inférieure à 25°C.

Si les gouttes sont formées à l'extérieur de la solution coagulante, on obtient des grains de forme sensiblement sphérique. Si ces gouttes se forment dans la solution coagulante elle-même, on obtient des grains en forme de filaments.

Les grains de gel carraghénane une fois formés, peuvent être conservés dans la solution coagulante qui constitue dans ce cas le milieu liquide du produit fini. Alternativement, ces grains sont rincés et remis en suspension dans de l'eau déminéralisée ou dans de l'eau de mer convenablement protégée des agressions bactériennes et fongiques, ou encore dans un mélange d'eau et d'un polyol tel qu'un propanédiol, un butanédiol, du glycérol, du sorbitol ou du pentarythritol.

La solution de carraghénane à partir de laquelle on réalise les gouttes destinées à être introduites dans la solution coagulante, peut être l'une des solutions suivantes:

EXEMPLE I

Kappa carraghénane (Satiagel)	3,00 %
Methyl paraben	0,20 %
Eau déminéralisée	95,80 %
Concentré de culture de chlorella à 400,10 cellules/g	1,00 %

EXEMPLE II

Lambda carraghénane (Satiagum X3)	3,00 %
Methyl paraben	0,20 %
Eau déminéralisée	94,80 %
Scenedesmus en poudre	2,00 %

EXEMPLE III

Lambda carraghénane (Satiagum X3)	3,00 %
Methyl paraben	0,20 %
Spirulina en poudre	0,50 %
Eau déminéralisée	96,30 %

EXEMPLE IV

	Lambda carraghénane (Satiagum X3)	2,00 %
	Methyl paraben	0,20 %
	Dunaliella en poudre	2,00 %
5	Eau de mer	95,80 %

EXEMPLE V

	Kappa carraghénane (Satiagiel)	2,50 %
	Methyl paraben	0,20 %
10	Concentré de culture de tétraselmis (40,10 cellules/g)	5,00 %
	Eau déminéralisée	91,80 %

EXEMPLE VI

	Lambda carraghénane (Satiagum X3)	3,50 %
	Methyl paraben	0,20 %
15	Maaërl (algue blanche) micronisée	1,00 %
	Eau déminéralisée	95,50 %

EXEMPLE VII

	Kappa carraghénane (Satiagel)	2,50 %
	Methyl paraben	0,20 %
20	Fucus micronisé débactérisé	4,00 %
	Eau déminéralisée	93,30 %

EXEMPLE VIII

	Lambda carraghénane (Satiagum X3)	3,00 %
	Methyl paraben	0,20 %
25	Gélatine marine (morue, 45 %)	10,00 %
	Eau de mer	86,80 %

EXEMPLE IX

	Lambda carraghénane (Satiagum X3)	2,50 %
	Methyl paraben	0,20 %
30	Sérum albumine bovine lyophilisé stérile	1,00 %
	Eau déminéralisée	96,30 %

EXEMPLE X

	Lambda carraghénane (Satiagum X3)	3,50 %
	Methyl paraben	0,20 %
35	Collagène marin (requin = 1,5 %)	2,00 %
	Eau de mer	94,30 %

EXEMPLE XI

	Lambda carraghénane (Satiagum X3)	1,50 %
	Methyl paraben	0,20 %
	Micatitane et oxyde de chrome (Timiron green)	3,00 %
5	Mucopolysaccharides marins	0,20 %
	Eau de mer	95,10 %

EXEMPLE XII

	Lambda carraghénane (Satiagum X3)	1,50 %
	Methyl paraben	0,20 %
10	Bleu d'outremer	0,40 %
	Mucopolysaccharides marins	0,20 %
	Eau de mer	90,80 %
	Hydroxyde de potassium	qs pH 8,5

On donne ci-dessous des exemples de solution coagulante pouvant être utilisée pour la fabrication des grains de gel de carraghénane de la composition selon l'invention.

EXEMPLE I

	Iodure de potassium	15,00 %
20	Chlorure de magnésium 800 g/l	
	(Eau mère "chlorumag 110")	60,00 %
	Eau déminéralisée	25,00 %

EXEMPLE II

	Chlorure de potassium	3,00 %
25	Eau déminéralisée	97,00 %

EXEMPLE III

	Chlorure de potassium	35,00 %
	Chlorure de calcium	0,50 %
	Eau déminéralisée	64,50 %

30 EXEMPLE IV

	Chlorure de potassium	20,00 %
	Chlorure de magnésium 450 g/l	
	(Eau mère "chlorumag 50")	80,00 %

Les désignations "chlorumag 110" et "chlorumag 50" sont des désignations commerciales de la compagnie des Salins du Midi.

On donne ci-dessous trois exemples de compositions à usage cosmétique selon l'invention, utilisant des grains de gel de carraghénane.

EXEMPLE IBain marin non moussant

5	Grains de carraghénane obtenus avec une solution de carraghénane selon l'exemple IV ci-dessus et une solution coagulante selon l'exemple I ci-dessus	30,00 %
	Chlorure de magnésium 800 g/l (commercialisé par la compagnie des Salins du Midi sous la désignation : chloromag 110)	69,00 %
10	Extrait de fucus (Alginol AK / P Sanofi)	1,00 %

EXEMPLE IILotion tonique

15	Grains de carraghénane obtenus avec une solution de carraghénane selon l'exemple V ci-dessus et une solution coagulante selon l'exemple III ci-dessus	10,00 %
	Acide polyacrylique	0,10 %
	Hydroxyde de potassium	0,04 %
	Nicotinamide	0,10 %
20	Pidolate de potassium	0,50 %
	Octylodecanol "POE 30"	1,00 %
	Parfum	0,15 %
	Methyl paraben	0,26 %
	Propyl paraben	0,04 %
25	Phenoxyethanol	0,20 %

EXEMPLE IIICrème hydratante

30	Grains de carraghénane obtenus avec une solution de carraghénane selon l'exemple XII ci-dessus et une solution coagulante selon l'exemple IV ci-dessus	5,00 %
	Eau déminéralisée	32,13 %
	Acide stéarique "POE 50"	3,00 %
	Acide stéarique "POE 100"	0,50 %
	Glycérine	2,00 %
35	Urée	0,40 %
	Sérine	0,10 %
	Pidolate de potassium	0,50 %
	Butyleneglycol	4,00 %

	Methyl paraben	0,35 %
	Butyl paraben	0,05 %
	Propyl paraben	0,10 %
	Ocymenol	0,07 %
5	Ethyldiglycol	1,00 %
	Decamethylcyclopentasiloxane	6,00 %
	Huile de vaseline	12,00 %
	Laurate d'ethylhexyle	9,00 %
	Trilamine	5,00 %
10	Monostéarate de pentarythritol	5,00 %
	Monostéarate de glycérol	3,50 %
	Acide stéarique	0,80 %
	Stérol de soja	1,00 %
	Lécithine de soja	0, 10 %
15	Extrait glycolique de corallina	3,00 %
	Extrait de phytoplancton	5,00 %
	Parfum	0,40 %

Tous les exemples donnés ci-dessus le sont à titre indicatif et nullement limitatif.

REVENDICATIONS

5 1 - Composition à usage cosmétique du type comportant des grains comprenant une substance gélifiée disposés dans un milieu liquide, caractérisée en ce que ladite substance gélifiée est un gel de carraghénane.

 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la substance gélifiée comprend un gel de kappa carraghénane ou un mélange de gels de kappa, lambda et iota carraghénane.

10 3 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit gel de carraghénane contient un élément additif comprenant un pigment minéral et/ou un colorant hydrosoluble et/ou un végétal marin ou un extrait de ce végétal et/ou une bactérie
15 ou une substance produite par une bactérie et/ou un enzyme et/ou un extrait organique animal ou végétal et/ou un sel de métal polyvalent.

 4 - Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le pigment minéral est choisi parmi
20 les éléments suivants : talc, mica, nacre naturelle, nacre synthétique (micatitane, oxychlorure de bismuth), oxyde de fer, oxyde de chrome, oxyde de titane, hydroxyde d'aluminium, oxyde de zinc, alumine, sulfate de baryum, silice, diatomite.

25 5 - Composition selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisée en ce que l'élément végétal marin comprend l'un au moins des éléments suivants : chlorella, tetraselmis, skeletonema, scenedesmus, isochrasis, dunalieiella, asterionella, thalassionema, hemiselmis
30 thalassiothrix, chaeteceros, porphyridium, euglena, planktoniella, chromulina, coccolithus, ceratum, dinophysis, gyrodinium, sticococcus.

 6 Composition selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisée en ce que l'enzyme est choisi parmi les
35 éléments suivants : antiélastase, anticollagénase ou extrait bactérien ou algale à activité antiélastase ou anticollagenase.

5 7 - Composition selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisée en ce que l'extrait organique animal ou végétal comprend l'un des éléments suivants : albumine, collagène, mucopolysaccharides, gélatine d'origine terrestre ou marine, sérum.

 8 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le volume des grains de gel de carraghénane représente 5 à 80 % du volume total de la composition.

10 9 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu liquide est une solution de sels minéraux marins ou de l'eau déminéralisée ou un mélange d'eau et d'un polyol.

15 10 - Procédé de préparation d'une composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on prépare des grains de gel de carraghénane en introduisant des gouttes d'une solution aqueuse chaude de kappa carraghénane dans une solution coagulante froide pouvant être : de l'eau déminéralisée, ou
20 bien un solvant organique tel que : polyisobutène, une isoparaffine, une huile silicone, de l'éthanol, ou bien encore un mélange eau/propanediol ou un mélange eau/glycerol.

**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

RAPPORT DE RECHERCHE

**établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche**

FR 9114120
FA 468421

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 336 817 (HELENA RUBINSTEIN INC.) * page 2, ligne 1 - page 4, ligne 30; revendications; exemple 6 *	1-3,8,10
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 22, 28 Mai 1979, Columbus, Ohio, US; abstract no. 174681W, 'polysaccharide gel beads' page 395 ; & jp-a-53144962 (tanabe pharmaceutical kk) 16-12-78 * abrégé *	1-3,10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche 04 AOÛT 1992		Examinateur COUCKUYT P. J. R.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		